

Pauli Korhonen

SELLUTEHTAAN KEITTOKEMIKAALIEN REGENEROINTI

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Prosessitekniikan suuntautumisvaihtoehto

2011



SELLUTEHTAAN KEITTOKEMIKAALIEN REGENEROINTI

Korhonen, Pauli

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Prosessitekniikan suuntautumisvaihtoehto

Kesäkuu 2011

Työn ohjaajat: Hannelius, Timo; lehtori, SAMK

Koskinen, Sirkka-Liisa; lab.ins., SAMK

Sivumäärä: 29

Asiasanat: kaustisointi, viherlipeä, regenerointi, sellutehdas

TIIVISTELMÄ

Työssä selvitettiin sellutehtaan keittokemikaalien regenerointia. Lisäksi tutkittiin sellutehtaalta saatua viherlipeää, joka mm. kaustisoitiin laboratorio-olosuhteissa.

Teoriaosassa laadittiin esimerkkisellutehtaalle, jonka vuosituotanto on 500 000 ADMT, keittokemikaalien ainetase. Laskenta osoitti, että prosessissa kiertää suuri määrä keittokemikaaleja, joten tehokas uudelleenkierrätys on ensiarvoisen tärkeää sekä talous- että ympäristösyistä. Häviöt tulee minimoida suljetuilla kierroilla ja kaustisoinnin saannon tulee olla mahdollisimman korkea.

Kokeellisessa osassa tutkittiin kalkin sammutuksen ja kaustisoinnin edistymistä ja reaktioihin liittyvää termodynamiikkaa, joiden tulokset vastasivat hyvin teoriaa. Kaustisoinnin edistymistä seurattiin sekä lämpötila- että pH-mittauksilla. Havaittiin reaktioseoksen nopea n. 12 C-asteen lämpötilan nousu poltetun kalkin lisäyksen jälkeen, jota seurasi edelleen lämpötilan hitaampi kohoaminen 70 minuuttiin asti, jonka jälkeen lämpötila laski. Poltetun kalkin hydrolysointi on voimakkaasti eksoterminen reaktio, kun puolestaan kaustisointi on lievästi endoterminen. Siten kokonaisreaktio on eksoterminen. Todettiin myös, että viherlipeä absorboi valoa hyvin 650 nm:n aallonpituudella, jota voidaan käyttää hyödyksi viherlipeän väkevyyden nopeassa spektrofotometrisessä määrittämisessä. Absorbanssi nousi monotonisesti viherlipeän väkevyyden myötä. Myös taitekerroin riippui viherlipeän väkevyydestä. Lipeästä tehtiin myös kemiallisia analyysejä. Lipeä sisälsi mm. kuparia (Cu^{2+}) 0.5 mg/l ja kromia (Cr^{6+}) 0.3 mg/l, mutta nikkeliä (Ni^{2+}) jopa 3.8 mg/l, eli huomattavasti enemmän. Tulosten mukaan viherlipeän sakka sisälsi rautaa 1.4 g/kg(ka).

RECOVERY OF COOKING CHEMICALS IN A PULP MILL

Korhonen, Pauli

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

June 2011

Supervisors: Hannelius, Timo; lecturer, Satakunta University

Koskinen, Sirkka-Liisa; lab.eng., Satakunta University

Number of pages: 29

Key words: causticizing, green liquor, regeneration, pulp mill recovery

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to study the regeneration process of a pulp mill. Also laboratory tests, e.g. causticization, were made for green liquor.

Mass balance of cooking chemical recovery was evaluated for a pulp mill having annual production of 500 000 ADMT. Calculation indicated that huge amounts of chemicals are circulating in the process. Hence, special attention should be paid on the economical and environmentally friendly recovery of cooking chemicals. Losses should be minimized by closing the cycles and optimizing the yield of causticizing reaction.

Lime slaking and thermodynamics of causticization reaction were studied in experimental part of the work. Results were in relatively good accordance with the theory. Causticizing process was monitored both by using temperatures and pH-measurements. Temperature of a reaction mixture increased first quickly about 12 C-degrees, which was followed by slower increase up to 70 minutes. Quicklime hydrolysis is highly exothermic reaction, while causticizing is mildly endothermic. So, the overall reaction is exothermic. It was also found that the green liquor absorbs light well at 650 nm wavelength, which can be used as rapid green liquor concentration photometric determination. Absorbance increased monotonically with green liquor concentration. Also the refractive index depended on the green liquor content. According to the chemical analysis green liquor contained copper (Cu^{2+}), 0.5 mg/l and chromium (Cr^{6+}), 0.3 mg/l. However, the nickel (Ni^{2+})-content was much higher, i.e. 3.8 mg/l. The results showed that iron content in green liquor sediment was 1.4 g/kg (dry material).

SISÄLLYS

1. JOHDANTO

2. SELLUN VALMISTUS 7

2.1 Sellutekniikan historiaa 7

2.2 Sellun valmistuksesta 8

2.2.1 Sulfaattimenetelmä 9

3. KEITTOKEMIKAALIEN REGENEROINTI 10

3.1 Keitto 10

3.2 Pesu 11

3.3 Haihdutus 11

3.4 Soodakattila 11

3.5 Sulan liuotus 13

3.6 Viherlipeän selkeytys 13

3.7 Kaustisointi 13

4. VIHRLIPEÄN TUTKIMINEN 15

4.1 Viherlipeästä selvitettyt ominaisuudet 15

4.1.1 Tiheys 16

4.1.2 pH 16

4.1.3 Johtokyky 16

4.1.4 Pintajännitys 16

4.1.5 Sameus	16
4.1.6 Kiehumispiste	16
4.1.7 Viherlipeäsuodoksen metallipitoisuuksia	17
4.1.8 Viherlipeäsakan rautapitoisuus	18
4.1.9 Taitekertoimet ja absorbanssit	18
4.1.10 UV-spektrofotometri	18
4.1.11 Viherlipeän titrauskäyrä	19
4.1.12 Kaustisointikoe 1	19
4.1.13 Kaustisointikoe 2	20
4.1.14 Reaktioentalpian määrittäminen	21
 5. AINETASE	 23
5.1 Keitto	23
5.2 Pesu	23
5.3 Haihdutus	23
5.4 Soodakattila	25
5.5 Viherlipeän liuotus	25
5.6 Kaustisointi	26
5.7 Keittokemikaalien kulutus vuorokaudessa	28
 LÄHTEET	 29

1. JOHDANTO

Tämä työn tarkoituksena oli selventää keittokemikaalien regenerointia. Aihetta pohjustettiin aluksi sellutekniikan historialla ja kertomalla yleisesti erilaisista sellun valmistusmenetelmistä.

Teoriaosuudessa tutkittiin sulfaattisellutehtaan keittokemikaalikierron yksikköprosesseja: keitto, massan pesu, mustalipeän haihdutus, mustalipeän poltto soodakattilassa, sulan liuotus, viherlipeän selkeytys ja viherlipeän kaustisointi. Keittokemikaalikierrolle laskettiin myös ainetaseet.

Työn kokeellisessa osuudessa viherlipeänäytteestä määritettiin muun muassa fysikaalisia ominaisuuksia ja metallipitoisuuksia. Lisäksi suoritettiin erilaisia kaustisointi- ja titrauskokeita.

2. SELLUN VALMISTUS

2.1 Sellutekniikan historiaa

Paperin pääraaka-aineena käytettiin 1800-luvun alkupuolella lumpun ohella alhaisessa keittolämpötilassa laimean lipeän avulla valmistettua olkisellua, mutta paperin käytön kasvaessa eri puolilla maailmaa alkoi esiintyä kuitumassapulaa. Englantilainen Watt ja amerikkalainen Burgess kehittivät vuosina 1853-1860 puuraaka-aineelle soveltuvan sellunvalmistustavan, soodamenetelmän, jossa käytettiin väkevämpää lipeäliuosta ja korkeampaa keittolämpötilaa kuin olkikeitossa. Ensimmäinen soodasellutehdas käynnistettiin USA:ssa v. 1860, Englannissa v. 1866, Ruotsissa v. 1871 ja Suomessa v. 1875. Soodamenetelmän täydennyskemikaali, natriumkarbonaattia, oli suhteellisen kallista. /1/.

Jo hieman aiemmin amerikkalainen Benjamin Tilghman oli julkaissut kokeilunsa happamalla kalsiumsulfiitilla. Sulfiittiprosessin syntymävuotena pidetään vuotta 1857. Ensimmäinen sulfiittitehdas käynnistyi Ruotsiin vuonna 1874, myöhemmin Suomeen vuonna 1884-1886. /5/.

Pientääkseen kemikaalikustannuksia saksalainen G. F. Dahl kokeili natriumsulfaatin käyttömahdollisuutta soodaprosessissa v. 1879. Keittoliuokseen muodostui silloin natriumhydroksidin ohella toiseksi aktiiviseksi kemikaaliksi natriumsulfidia, mistä oli seurauksena suurempi massasaanto, nopeampi keittovaihe sekä lujempi sellu. Näin syntynyttä sellua alettiin nimittää sen pääominaisuutta ja alkuperämaata karakterisoiden ”kraft-massaksi” ja prosessia sen täydennyskemikaalin, kidevedellisen natriumsulfaatin, eli Glauber-suolan, mukaisesti sulfaattiprosessiksi. /1/.

2.2 Sellun valmistuksesta

Sellua, jota voidaan kutsua myös massaksi, käytetään paperin valmistukseen.

Sellutyypit jaetaan kolmeen ryhmään, jotka ovat kemialliset massat, kemimekaaniset massat ja mekaaniset massat. Kemiallista massaa valmistetaan kahdella eri keittotavalla: sulfiitti- ja sulfaattiprosessilla. Suomessa on tällä hetkellä toiminnassa kahdeksantoista sellutehdasta, joista kaikki toimivat sulfaattimenetelmällä. Suomen viimeinen Rauman sulfiittisellutehdas suljettiin vuonna 1991.

Sellu koostuu pääosin selluloosasta ja hemiselluloosasta. Lisäksi siinä on aina jonkin verran ligniiniä ja erilaisia uuteaineta.

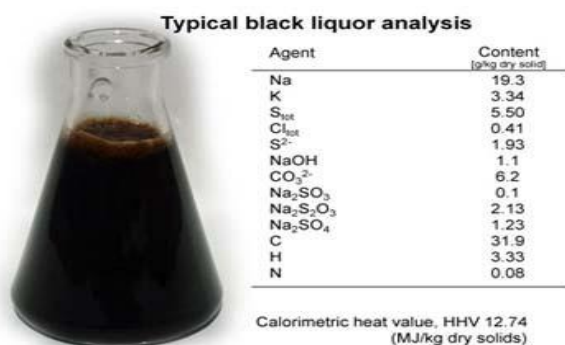
Selluloosa = Kasvien soluseinän rakenneaine, joka rakentuu samanlaisista sokeriosista, glukoosimolekyyleistä $C_6H_{10}O_5$. /2/.



Kuva 1. Kuitua. /3/.

Hemiselluloosa = Kasvien soluseinän aine, joka koostuu erilaisista sokeriosista (esim. glukoosista, mannoosista, ksyloosista ja galaktoosista). /2/.

Ligniini = Kasvisolujen puutumisen yhteydessä muodostuva yhdiste, joka sitoo puukuituja. /2/.



Kuva 2. Ligniini on mustan väristä nestettä. /4/.

Taulukko 1. Eri puulajien keskimääräiset koostumukset kuivasta puuaineesta laskettuna. /5/.

Puulaji	Selluloosa (%)	Hemiselluloosa (%)	Ligniini (%)	Uute (%)
Mänty	44	26	27	3
Kuusi	43	27	28	2
Koivu	40	36	20	4

Sellun valmistus tapahtuu luonnollisesti sellutehtaassa, josta se voidaan jatkokäsitellä paperiksi tai kartongiksi. Energian tuotannon suhteen sellutehdas on poikkeuksellisen mielenkiintoinen. Se nimittäin tuottaa tehtaan käynnissä ollessa enemmän energiaa kuin kuluttaa. Tästä syystä paperitehdas on usein rakennettu sellutehtaan lähetyville, jolloin se voi hyödyntää tätä ylijäämäenergiaa. Monet sellutehtaat myös myyvät tuottamaansa ylijäämäenergiaa, eli lämpöä ja sähköä.

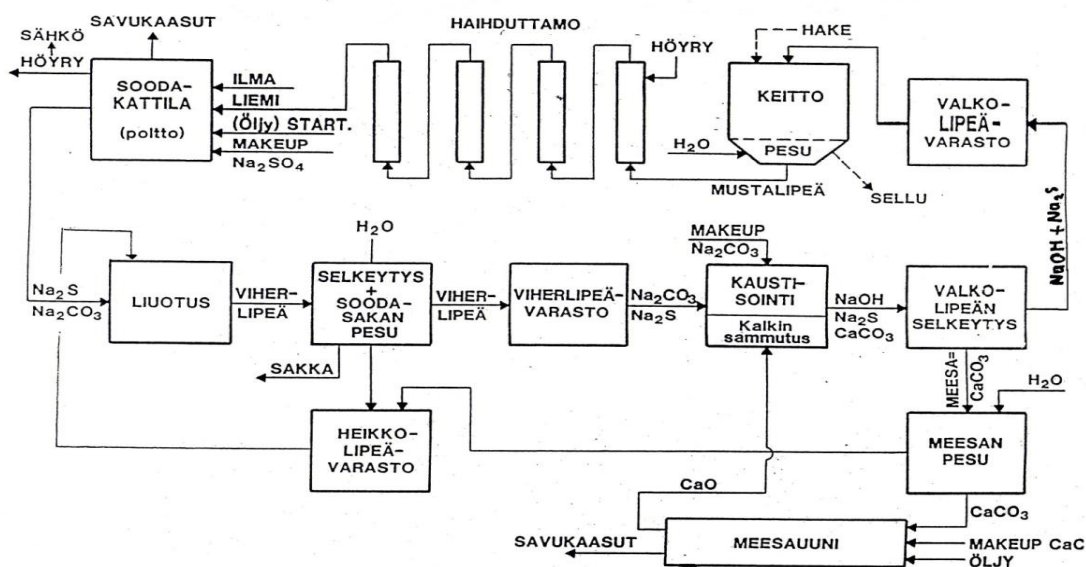
Usein sellu vielä kuivataan ja valkaistaan ennen kuin se on käyttövalmista. Havupuista saadaan pitkäkuituista sellumassaa, joka antaa paperille lujutta. Lehtipuista saatua lyhytkuituista sellumassaa käytetään puolestaan hienopaperilajeissa. Trooppisten puulajien etuna on niiden nopeakasvuisuus. Eucalyptus ja akaasia voidaan korjata jo 6 - 8 vuoden kuluttua istutuksesta, kun vastaava aika Skandinaavisella kuitupuulla on 30 - 40 vuotta. /5/.

2.2.1 Sulfaattimenetelmä

Sulfaattimenetelmäksi kutsutaan prosessia, jossa puuhakkeista tehdään sellua valkolipeän avulla korkeassa lämpötilassa. Siten puusta liukenee pääosa ligniinistä ja osa hemiselluloosasta. Tämän jälkeen puuhake hajoaa helposti kuiduiksi ja on näin ollen valmis jatkokäsiteltäväksi. /5/.

3. KEITTOKEMIKAALIEN REGENEROINTI

Sulfaattikeitto vaatii suuren määrän kalliita kemikaaleja, eikä se olisi kannattavaa ellei kemikaaleja pystyttäisi tehokkaasti ottamaan talteen ja kierrättämään yhä uudelleen. Kemikaalimenoissa siis säästetään mutta lisäksi mustalipeän polton yhteydessä saadaan tuotettua energiaa, jopa enemmän kuin koko sellutehdas tarvitsee. Nykyisin keittokemikaalien kierrätys on kuitenkin pakollista jo ympäristövahinkojen välttämiseksi.



Kuva 3. Sulfaattiprosessin keittokemikaalien regenerointi. /5/.

3.1 Keitto

Kun puu on kuorittu, haketettu ja seulottu se keitetään. Keitto on kemiallisen massan valmistuksen tärkein prosessivaihe. Siinä tietyn kokoisiksi haketetut lastut keitetään keittimissä korkeassa noin 170 asteen lämpötilassa alkalisen keittoliuoksen kanssa. Korkea lämpötila auttaa ligniinin poisliuottamisessa. Alkalinen keittoliuos puolestaan vapauttaa kuidut puusta. /5/.

Keitto suoritetaan joko perinteisellä eräkeitolla, jota kutsutaan panosreaktioksi tai uudemmalla vuokeitolla, josta käytetään nimitystä jatkuvatoiminen keitto. Keittoaika on molemmissa noin neljä tuntia, jonka aikana suurin osa ligniinistä on liennut. Keittimen tyhjennys eli pusku tuottaa ligniinin värjäämää mustaa kuitususpensiota. Sellun keitto kuluttaa höyryä, joka pyritään ottamaan talteen puskuhöyryinä. /5/.

3.2 Pesu

Laadullisista syistä pesun tarkoituksena on poistaa massasta keittokemikaaleja sisältävä jäteliemi. Tämän jälkeen jäteliemestä erotetaan kemikaalit talteen, ennen kuin se poltetaan. Hyvä pesu edesauttaa valkaisua pienemmillä kemikaalikustannuksilla. On huomioitavaa, että pesu on viimeinen vaihe, josta materiaali saadaan takaisin prosessikiertoon, mikäli valkaisun suodosvesiä ei kyetä palauttamaan haihduttamoon. /5/.

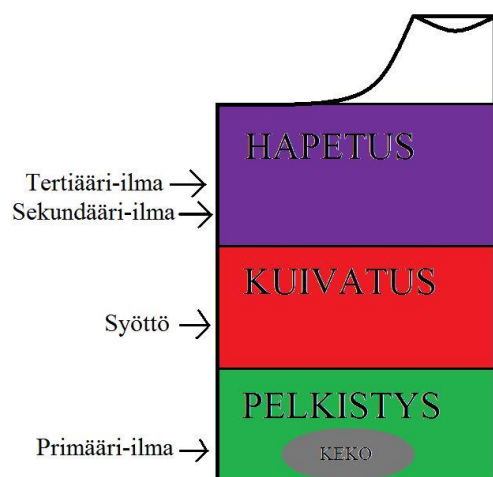
3.3 Haihdutus

Pesuosastolla talteen otetun mustalipeän ensimmäisenä käsittelyvaiheena on haihduttaa siitä niin paljon vettä, että se tämän väkevöinnin jälkeen voidaan polttaa soodakattilan tulipesässä. Tällöin puusta keitossa lienneen kuiva-aineen palaessa kemikaalit vapautuvat, ja ne saadaan talteen jatkokäsittelyä varten. Samalla saadaan syntyvä palamislämpö käytetyksi hyödyksi höyryn kehittämiseen. /6/.

3.4 Soodakattila

Soodakattila on voimalaitoskattila, jolla saadaan sellutehtaan tarvitsema energia ja jonka avulla regeneroidaan keitossa käytetyt kemikaalit. Soodakattila on siis höyrykattila, jossa mustalipeä on polttoaineena.

Haihdutettu mustalipeä ruiskutetaan tulipesään, jonne puhalletaan ilmaa kolmelle eri tasolle optimaalisten palamisreaktioiden varmistamiseksi. Hyvän palamistuloksen varmistamiseksi pidetään ylimmässä palamiskerroksessa hapettavat olosuhteet.



Kuva 4. Soodakattilan tulipesän vyöhykkeet.

Primääri-ilman tarkoituksena on ylläpitää palamista ja riittävän korkeaa keon lämpötilaa (1000 °C – 1100 °C) hyvän reduktioasteen saavuttamiseksi. Sekundääri-ilman tarkoituksena on polttaa keon alueelta nousevat palamattomat kaasut sekä myös estää kekoa kasvamasta liikaa. Tertiääri-ilma huolehtii vielä palamatta jääneiden kaasujen jälkipoltosta mahdollisimman pienellä ilmaylimäärällä. /5/.

Pelkistysvyöhykkeellä tapahtuvat kemialliset reaktiot:



Kuivatusvyöhykkeellä tapahtuva kemiallinen reaktio:



Hapetusvyöhykkeellä tapahtuva kemiallinen reaktio:



Mustalipeä ruiskutetaan tavallisesti pisaroivilla suuttimilla kattilan paloalueelle.

Mustalipeän sisältämä rikki pelkistyy natriumsulfidiksi, joskin osa jää pelkistymättä.

Natrium muodostaa poltossa hiilidioksidin kanssa reagoidessaan natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). /5/.

Soodakattilan tulipesän alaosassa on sulakourut, joiden kautta valuu ulos kemikaalisulaa. Sula sisältää natriumsulfidia (Na_2S), natriumkarbonaattia ja reagoimatta jäänyttä natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Kemikaalisula liuotetaan laihavalkoliipeään, jolloin syntyy viherlipeää. Viherlipeä johdetaan kaustistamossa tapahtuvan lisäprosessoinnin jälkeen takaisin selluprosessiin. /5/.

3.5 Sulan liuotus

Kuten aiemmin mainittiin muodostuu soodakattilan pohjalle sulassa tilassa oleva kemikaalikeko, joka sisältää painostaan yli 90 % natriumkarbonaattia ja natriumsulfidia. Keon lämpötila on noin 1000 °C. Kemikaalisulaa valutetaan jatkuvasti pois kattilan pohjalta niinsanottua sulakourua myöten liuotussäiliöön, jossa suolat liuotetaan tavallisesti laimennettuun valkoliipeään. /5/.

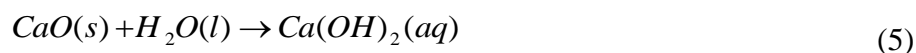
Kemiallisista reaktioista johtuen laihalipeä värjäytyy vihertäväksi, josta liuos on saanut nimensä ”viherlipeä”. Liuosta kutsutaan myös perinteisesti soodalipeäksi. Vihertävä väri johtuu rautasulfidista, jota esiintyy liuoksessa pienissä määrin. /5/.

3.6 Viherlipeän selkeytys

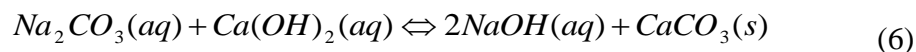
Kiinteiden epäpuhtauksien erottamiseksi viherlipeä selkeytetään ennen sen kaustisointia. Selkeytyksessä käytetään apuaineita. Pohjalle erottuva sakka poistetaan systeemistä ja siitä pestään vielä liukoiset Na-kemikaalit talteen takaisin kiertoön. Kemikaaleja poistuu kierrosta hyvin pieninä määriä viherlipeän sakan mukana. /5/.

3.7 Kaustisointi

Viherlipeän sisältämä natriumkarbonaatti muunnetaan keittoa varten hyödylliseksi natriumhydroksidiksi niinsanotun kaustisointireaktion kautta. Kaustisointi tapahtuu kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisessä poltettu kalkki, joka saadaan tehtaan omasta meesauunista hydrolysoidaan sammutetuksi kalkiksi eli kalsiumhydroksidiksi viherlipeällä eksotermisessä reaktiossa:



Varsinaisessa kaustisointireaktiossa, joka on endoterminen, reagoivat kalsiumhydroksidi ja natriumkarbonaatti natriumhydroksidiksi, jolloin kalkki saostuu pohjalle niukkaliukoisena kalsiumkarbonaattina:



Kaustisoinnissa pyritään luonnollisesti mahdollisimman korkeaan natriumhydroksidin saantoon. Myös saostuvan kalsiumkarbonaatin on oltava myöhemmin hyvin poistettavissa kaustisoidusta liuoksesta niinsanotun valkolipeän selkeytyksessä.

Kaustisointisäiliöt tulee mitoittaa niin, että saavutetaan riittävä reaktioaika, joka on noin kaksi tuntia. Kaustisoinnin tehokkuutta mitataan määrittelemällä niinsanottu kaustisointiaste, joka kuvaa muodostuneen natriumhydroksidin suhdetta natriumhydroksidin ja natriumkarbonaatin kokonaismäärään tasapainotilassa. /5/.

$$Kaustisointiaste = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} * 100\% \quad (7)$$

Kaustisointiaste liikkuu alueella 80 % - 85 % ja natriumkemikaalihäviöt ovat noin 1 % syötetystä Na-kemikaalien kokonaismäärästä. /5/.

4. VIHHERLIPEÄN TUTKIMINEN

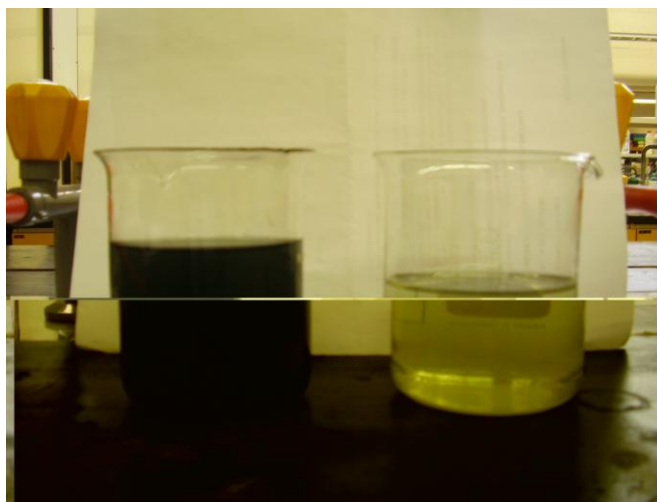
4.1 Viherlipeästä selvitettyt ominaisuudet

Työssä käytetty viherlipeä saatiin havupuuta käyttävältä sellutehtaalta.

Viherlipeänäyte astian pohjalle oli sedimentoitunut kuiva-ainetta, joten viherlipeä suodatettiin ennen mittausten aloittamista. Seuraavien fysikaalisten ominaisuuksien määritykset tehtiin kahteen kertaan huoneenlämpötilassa: tiheys, pH, johtokyky, pintajännitys, sameus, kiehumispiste, taitekerroin, absorbanssi ja UV-absorptiospektri.

Suodatetusta viherlipeästä tutkittiin lisäksi:

- viherlipeän pH:n muuttumista suolahapolla titrattaessa
- viherlipeäsuodoksen metallipitoisuuksia
- viherlipeäsakan rautapitoisuutta
- kaustisointikokeita ja niihin liittyviä titrauskokeita ja reaktioentalpia laskuja



Kuva 5. Vasemmalla alkuperäinen viherlipeänäyte ja oikealla suodatettu .

4.1.1 Tiheys

Tiheys mitattiin 100 millilitran mittalasia käyttäen. Mittalasi punnittiin ennen ja jälkeen virherlipeän lisäyksen. Näiden tietojen avulla laskettiin viherlipeän tiheys.

Esimerkki 1

- tyhjän mittalasin massa oli 55,9503 g
- täysinäisen mittalasin massa oli 174,5084 g

$$\frac{174,5084\text{g} - 55,9503\text{g}}{100\text{ml}} = 1,185581 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \Rightarrow 1185,58 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

4.1.2 pH

pH mitattiin Metrohm 744 pH – mittarilla. Tulokseksi saatiin 13,57 näytteen ollessa 25,0 °C.

4.1.3 Johtokyky

Johtokyvyksi saatiin $196, \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$, näytteen ollessa 23 °C.

4.1.4 Pintajännitys

Pintajännitykselle saatiin mittaustulos $74 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.

4.1.5 Sameus

Suodatetun viherlipeän sameus oli 123 NTU.

4.1.6 Kiehumispiste

Kiehumispisteeksi saatiin 104 °C.

Taulukko 2. Viherlipeän fysikaalisia ominaisuuksia.

tiheys	1186 kg/m ³
pH	13-14
johtokyky	196 mS/cm
pintajännitys	74 dyn/cm
sameus	123 NTU
kiehumispiste	104 °C

4.1.7 Viherlipeäsuodoksen metallipitoisuuksia

Viherlipeän metallipitoisuudet tutkittiin lisäämällä 30 millilitraan viherlipeää 40 millilitraa vettä ja 10 millilitraa 37 %:sta suolahappoa. Tästä 80 millilitran näytteestä analysoitiin metallipitoisuudet AAS-laitteella. Viherlipeän vihreä väri johtuu suuresta rautapitoisuudesta. Yllättävää oli huomata kuinka paljon nikkeliä viherlipeä sisälsi. Kupari- ja kromipitoisuudet olivat muita pienempiä, mutta kuitenkin suhteellisen suuria.

$$\text{Rauta: } C_{\text{viherlipeä}} = C_{\text{näyte}} * \frac{V_{\text{näyte}}}{V_{\text{viherlipeä}}} = 0,659 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * \frac{80\text{ml}}{30\text{ml}} = 1,76 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

$$\text{Nikkeli: } C_{\text{viherlipeä}} = C_{\text{näyte}} * \frac{V_{\text{näyte}}}{V_{\text{viherlipeä}}} = 1,409 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * \frac{80\text{ml}}{30\text{ml}} = 3,76 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

$$\text{Kupari: } C_{\text{viherlipeä}} = C_{\text{näyte}} * \frac{V_{\text{näyte}}}{V_{\text{viherlipeä}}} = 0,190 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * \frac{80\text{ml}}{30\text{ml}} = 0,51 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

$$\text{Kromi: } C_{\text{viherlipeä}} = C_{\text{näyte}} * \frac{V_{\text{näyte}}}{V_{\text{viherlipeä}}} = 0,113 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * \frac{80\text{ml}}{30\text{ml}} = 0,30 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

4.1.8 Viherlipeäsakan rautapitoisuus

Sakka eli kuiva-aine erotettiin viherlipeästä suodattamalla se läpi paperin. Paperille jäänyt jae kuivattiin vuorokauden uunissa 105 °C-asteen lämpötilassa.

suodatuspaperin paino = 0,8820 g

suodatuspaperin + kuiva-aineen paino = 2,6562 g

kuiva-aineen paino = (suodatuspaperin + kuiva-aineen paino) – (suodatuspaperin paino)

kuiva-aineen paino = $2,6562\text{ g} - 0,8820\text{ g} = 1,7742\text{ g}$

Kuiva-aine liuotettiin dekanterilasissa seokseen, jossa oli 10 millilitraa 37 %:sta suolahappoa ja 40 millilitraa vettä.

Lopuksi dekanterilasi täytettiin vedellä 200 millilitran merkkiin asti.

$$C_{\text{viherlipeä}} = C_{\text{näyte}} * \frac{V_{\text{näyte}}}{V_{\text{viherlipeä}}} = 0,405 \frac{\text{mg}}{\text{l}} * \frac{30\text{ml}}{1\text{ml}} = 12,15 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

$$200\text{ ml:ssa} \rightarrow 0,2\text{l} * 12,15 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 2,43\text{mg}$$

$$\text{Kuiva-aineessa on rautaa} \rightarrow \frac{2,43\text{mg}}{1774\text{mg}} * 100\% = 0,14\% \rightarrow \frac{1,4\text{kg(Fe)}}{t_{KA}}$$

$$\text{Viherlipeäsakan rautapitoisuus oli } \frac{1,4\text{kg(Fe)}}{t_{KA}}.$$

4.1.9 Taitekertoimet ja absorbanssit

Taitekertoimet ja absorbanssit korreloivat viherlipeän pitoisuuden suhteen. Katso liitteet 2 ja 3.

4.1.10 UV-spektrofotometri

Viherlipeä absorboi noin 300 nanometrin kohdalla voimakkaasti. Katso liite 1.

4.1.11 Viherlipeän titrauskäyrä

Koetta varten otettiin suodatettua viherlipeää 10 millilitraa, joka sekoitettiin 90 millilitraan vettä. Tätä seosta titrattiin 1 molaarisella suolahapolla jatkuvan sekoituksen vallitessa. Indikaattorina käytettiin muutama pisara fenoliftaleiiniä. Suolahappoa lisättiin 1 millilitra kerrallaan ja jokaisen lisäyksen jälkeen määritettiin pH. Titrausta jatkettiin, kunnes pH muuttui emäksisestä happamaksi. Ja kuten liitteen 3 kuvaajasta nähdään, siihen tarvittiin 27 millilitraa suolahappoa. Kuvaajan titrauskäyrästä huomaa kaksi selvää ekvivalenttikohtaa. Koetta tehdessä merkillepantavaa oli pistävä haju, joka muodostui jo aivan titrauksen alkuvaiheessa.

4.1.12 Kaustisointikoe 1

Kalkin hydrolysointi sammutetuksi kalkiksi

Kalsiumoksidia punnittiin 100 grammaa ja se lietettiin 200 millilitraan vettä. Seoksen alkulämpötila oli 23,3 °C. Kun kalsiumoksidi oli hydrolysoitunut täydellisesti, oli pH 11,9 ja lämpötila 37,0 °C. Kyseessä on siis lämpöä tuottava eksoterminen reaktio.

Kaustisointi

Saatuun kalkkimaitoon lisättiin 500 millilitraa viherlipeää.

Kun aikaa oli kulunut 10 minuuttia viherlipeän lisäyksen jälkeen pH oli 13,8 ja lämpötila oli 38,9 °C.

Ja kun aikaa oli mennyt 70 minuuttia viherlipeän lisäyksen jälkeen pH oli 13,9 ja lämpötila oli 30,8°C.

Seuraavaksi seos suodatettiin, että saatiin suodatinpaperille kiintoainekakku ja paperin lävitse mennyt suodos. Suodatinpaperille jäänyt kiintoaine kuivattiin kuumassa uunissa ja sen painoksi saatiin 89,0854 grammaa. Kiintoaine liuotettiin 300 millilitraan vettä. Suodos ja kiintoainenäyte titrattiin, katso liitteet 5 ja 7.

Suodoksen pH:ksi mitattiin 13,7 ja johtokyvyksi 297 mS/cm (25,1 °C).

Veteen liuotettu kiintoaine suodatettiin toisen kerran → Suodatinpaperille jäänyt kiintoaine kuivattiin ja punnittiin, massaksi saatiin 66,0307 grammaa. Kiintoaine liuotettiin taas 300 millilitraan vettä ja lopuksi se ja suodos titrattiin, katso liitteet 6 ja 8.

Suodoksen pH:ksi mitattiin 13,2 ja johtokyvyksi 168,7 mS/cm (26,3 °C).

Titrauskäyristä voidaan sanoa yhteenvetona, että ekvivalenttikohdat tulevat selvästi nopeammin, kun titrataan viherlipeän sakkaa eikä suodosta.

4.1.13 Kaustisointikoe 2

Koetta varten tarvittiin 500 millilitran termospullo, johon laitettiin 300 millilitraa viherlipeää ja 50 grammaa kalsiumoksidia. Viherlipeän ja kalsiumoksidin reagoidessa keskenään, mitattiin lämpötilan muutosta kahden tunnin ajan. Mittauksen alussa pH oli 13,8 ja lopussa 13,6.

Seuraavaksi seos suodatettiin. Suodoksen pH:ksi saatiin 13,4 ja johtokyvyksi 318 mS/cm (22,6 °C).

Suodatinpaperille jääneen kiintoaineen massaksi punnittiin 86,996 grammaa. Kiintoaine liuotettiin 300 millilitraan ionivaihdettua vettä. Liuoksen annettiin sekoittua ja seistä 30 minuuttia.

Tämän jälkeen seos suodatettiin. Suodoksen pH:ksi saatiin 13,4 ja johtokyvyksi 215 mS/cm (25,3 °C).

Suodatinpaperille jääneen kiintoaineen massaksi punnittiin 60,3367 grammaa.

Liitteen 9 kuvaajasta nähdään, että reaktioaika on ollut vähintään 70 minuuttia.

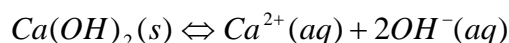
4.1.14 Reaktioentalpian määrittäminen

Teoreettinen arvo

Teoreettinen hydrolysointientalpia saadaan vähentämällä reaktioyhtälön (8) tuotteiden entalpioista lähtöaineiden entalpiat. Tulokseksi saadaan -83 kJ/molCaO .



$$\Delta H_{m,R} = (-986 + 285 + 635) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_{m,R} = (-986 + 543 + (2 * 230)) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{m,R} = (-66 - 17) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Kalkin hydrolysoinnin kokeellinen määrittäminen

Kalkki hydrolysoitiin eristetyssä astiassa ja lämpötilaa seurattiin. Reaktioseoksen massa oli 406 g ja arvioitu ominaislämpökapasiteetti $c_{seos} = 3.8 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C}$. Lämpötila-eroksi mitattiin $17 ^\circ\text{C}$. Käyttämällä adiabaattisen kalorimetrin peruskaavaa (9) saatiin hydrolysoinnin moolientalpiaksi -34 kJ/molCaO alla olevan esimerkkilaskun mukaisesti.

$$\Delta Q_{\text{tot}} = \Delta Q_{\text{seos}} + \Delta Q_R + \Delta Q_{\text{cal}} = 0 \quad (9)$$

$$\Delta Q_R = -\Delta Q_{\text{seos}} - \Delta Q_{\text{cal}}$$

$$\Delta Q_R = -c_{\text{seos}} m_{\text{seos}} \Delta t - c_{\text{cal}} \Delta t$$

$$m_{\text{seos}} = m_{\text{CaO}} + (\rho_{\text{viherlipeä}} * V_{\text{viherlipeä}})$$

$$m_{\text{seos}} = 50 \text{ g} + (1185 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 0,3 \text{ l}) = 406 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

$$\Delta Q_R = -(c_{\text{seos}} m_{\text{seos}} + c_{\text{cal}}) * \Delta t$$

$$\Delta Q_R = -(3,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} * 0,406 \text{ kg} + 0,2 \frac{\text{kJ}}{^\circ\text{C}}) * 17^\circ\text{C} = -30 \text{ kJ}$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol}$$

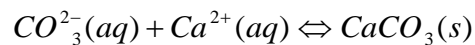
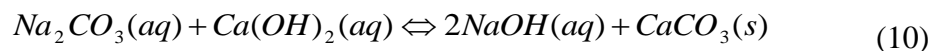
$$m(\text{CaO}) = 50 \text{ g}$$

$$n(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{50 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 0,89 \text{ mol}$$

$$\Delta Q_{m,R} = \frac{\Delta Q_R}{n(\text{CaO})} = \frac{-30 \text{ kJ}}{0,89 \text{ mol}} = -34 \frac{\text{kJ}}{\text{molCaO}}$$

Kaustisointi

Kaustisointiin liittyvä moolientalpia saadaan seuraavasti.



$$\Delta H_{m,R} = (-1207 + 677 + 543) \frac{kJ}{mol} = 13 \frac{kJ}{mol}$$

Kun 1 mooli kalsiumoksidia reagoi täydellisesti, niin silloin vapautuu energiaa:

$$\Delta H_{m,R} = -83 \frac{kJ}{molCaO} + 13 \frac{kJ}{molCaO} = -70 \frac{kJ}{molCaO}$$

Kokeellinen tulos oli: $\Delta H_{m,R} = -34 \frac{kJ}{molCaO} \rightarrow$ joka on alle puolet teoreettisesta

arvosta. Tämä viittaa siihen, että reaktio on tapahtunut vain osittain. Laskennalliset tulokset ovat verrattavissa punnittuihin määriin. Kalsiumoksidia syötettiin 50 grammaa ja siitä jäi reagoimatta ($87g - 60g = 27g$) 27 grammaa, eli noin puolet.

5. AINETASE

Sellutehtaan keittokemikaalien regeneroinnista laskettiin ainetaseet siten, että sellutehtaan vuosituotannoksi oletettiin 500 000 ADMT. Laskentapohjana käytettiin yleisiä keittokemikaaliannoksia ja niiden koostumuksia. Aine- ja energiahäviöt on jätetty huomioimatta.

5.1 Keitto

Puuhake ja keittokemikaalit lisätään siten, että keiton neste-puu-suhde on $3,5 \text{ m}^3/\text{t}$. Keittokemikaalia tarvitsee syöttää 18 painoprosenttia kuivaa puuta kohti. Jos keiton syöttö sisältää 1000 kiloa kuivaa puuta, niin keittokemikaaleja tarvitaan $0,18 * 1000 \text{ kg} = 180 \text{ kg}$. /5/.

Keittoliuoksessa on natriumhydroksidia $90 \text{ g/l} \rightarrow 90 \text{ kg/m}^3$ ja natriumsulfidia $44 \text{ g/l} \rightarrow 44 \text{ kg/m}^3$. /5/.

Natriumhydroksidiksi muutettuna $90 \text{ kg/m}^3 + 0,5 * 44 \text{ kg/m}^3 = 112 \text{ kg/m}^3$.

Valkoliipeää tarvitaan $\frac{180 \text{ kg}}{112 \text{ kg/m}^3} = 1,61 \text{ m}^3$.

Jos keitossa on 1000 kiloa vettä, niin mustaliipeää tarvitaan neste-puu-suhteen säätämiseksi: $(3,5 - 1,61 - 1) \text{ m}^3 = 0,89 \text{ m}^3$.

5.2 Pesu

Sellusaanto kuivasta puusta on noin 45 p-% eli 1000 kilosta kuivaa puuta saadaan 450 kiloa sellua. Pesuvettä tarvitaan noin 9 tonnia yhtä sellutonnia kohden. /5/.

5.3 Haihdutus

Pesun jälkeisessä liuoksessa on:

sellua	450 kg
orgaanisia aineita	550 kg
mustaliipeää	$1070 \text{ kg/m}^3 * 0,89 \text{ m}^3 = 952,3 \text{ kg} \approx 950 \text{ kg}$
valkoliipeää	$1190 \text{ kg/m}^3 * 1,61 \text{ m}^3 = 1915,9 \text{ kg} \approx 1915 \text{ kg}$
vettä	1000 kg
YHTEENSÄ	4865 kg

Orgaanisia aineita eli hemiselluloosaa, ligniiniä ja uuteaineita jää sellukuituun pesun jälkeen yhteensä noin 50kg.

Haihduttamolle pumpataan siis:

orgaanisia aineita	500 kg
mustalipeää	950 kg
valkolipeää	1915 kg (joka sisältää natrium-kemikaaleja 275 kg)
vesi	$1000kg + 25kg = 1025kg$

Kiintoaine haihdutuksen jälkeen: $500kg + 275kg = 775kg$

$$134 \frac{g}{l} \text{ NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \quad 171 \frac{kg(\text{kemikaaleja})}{m^3(\text{viherlipeää})} \quad 275 \frac{kg(\text{epäorg.kemikaaleja})}{t(\text{puuta})}$$

Heikkolipeän kiintoainepitoisuus:

$$\frac{500kg + 275kg}{550kg + 950kg + 1915 + 1025kg} * 100p - \% = \frac{775kg}{4440kg} * 100p - \% = 17,5p - \%$$

Haihdutuksella kuiva-ainepitoisuus nostetaan tasolle 75%.

4440 kg (kiintoaineita 775 kg)	X kg (kiintoaineita 775 kg)
→ HAIHDUTUS →	
kuiva-ainepitoisuus 17,5%	kuiva-ainepitoisuus 75%

X = haihdutetun jäteliemen kokonaismassa

$$\frac{775kg}{X} = 0,75 \rightarrow X = \frac{775kg}{0,75} = 1033kg$$

Vettä on haihdutettu: $4440kg - 1033kg = 3407kg$

5.4 Soodakattila

Soodakattilassa poltetaan vahvaliipeää, jonka koostumus on seuraava:

natrium-kemikaaleja	275 kg
orgaanisia aineita	500 kg
vettä	$(4440 - 3407 - 775)kg = 258kg$

Polton jälkeen sula sisältää

$$70\% \text{ } Na_2CO_3 \quad \frac{275kg}{100\%} * 70\% = 192,5kg$$

$$27\% \text{ } Na_2S \quad \frac{275kg}{100\%} * 27\% = 74,3kg$$

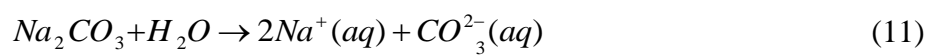
$$3\% \text{ } Na_2SO_4 \quad \frac{275kg}{100\%} * 3\% = 8,3kg$$

Taulukko 3. Kemikaalisulan yhdisteiden pitoisuudet ja määrät.

Yhdiste	Pitoisuus (%)	Määrä (kg)
Na_2CO_3	70	192,5
Na_2S	27	74,3
Na_2SO_4	3	8,3

5.5 Viherlipeän liuotus

Sula liuotetaan laimealla valkolipeällä viherlipeäksi:



5.6 Kaustisointi

Oletetaan kaustisointiasteeksi 86 %.

Reagoivan natriumkarbonaatin määrä:

$$0,86 * 192,5 \text{ kg} = 165,6 \text{ kg}$$

Natriumkarbonaattia jää reagoimatta:

$$192,5 \text{ kg} - 165,6 \text{ kg} = 26,9 \text{ kg}$$



$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$$

$$M(2\text{NaOH}) = 80 \text{ g/mol}$$

Natriumhydroksidia syntyy:

$$\frac{80 \text{ g/mol}}{106 \text{ g/mol}} * 165,6 \text{ kg} = 125 \text{ kg}$$

Kaustisoinnissa jää reagoimatta:

$$192,5 \text{ kg} - (125 \text{ kg} + 26,9 \text{ kg}) = 40,6 \text{ kg}$$

Teoriassa 41 kiloa täydennyskemikaaleja siis riittäisi. Todellisuudessa sen sijaan kemikaalien tarve on suurempi, koska ylimääräisiä ainehäviöitä tapahtuu aina enemmän kuin teoreettisesti lasketaan.

Valkoliipeän koostumus:

125 kg NaOH

74,3 kg NaHS

26,9 kg Na₂CO₃

8,3 kg Na₂SO₄

yht. 234,5 kg (+ 40,6 kg = 275,1 kg)

Natriumkarbonaattia reagoi:

$$\frac{80 \text{ g/mol}}{106 \text{ g/mol}} * 192500 \text{ g} = 145,3 \text{ kg}$$

Natriumkarbonaattia jää reagoimatta:

$$192,5 \text{ kg} - 145,3 \text{ kg} = 47,2 \text{ kg}$$

$$\frac{80}{106} * 100\% = 75,5\% \rightarrow \frac{100\% - 75,5\%}{100\%} * 80\text{ g} = 19,6\text{ g} \approx 20\text{ g}$$

Kalsiumkarbonaattia syntyy:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106\text{ g/mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 165,6\text{ kg}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n * M$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{165600\text{ g}}{106\text{ g/mol}} = 1562\text{ mol}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100\text{ g/mol}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = 1562\text{ mol}$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 100\text{ g/mol} * 1562\text{ mol} = 156,2\text{ kg}$$

Hiilidioksidia syntyy:



$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) * M(\text{CO}_2) = 1561,8\text{ mol} * 44\text{ g/mol} = 68,7\text{ kg}$$

Taulukko 4. Lasketut kemikaalimäärät kuivaa puutonnia kohti.

NaOH 125 kg

Na₂S 74 kg

Na₂CO₃ 27 kg

Na₂SO₄ 8 kg

Yhteensä 234 kg

CaCO₃ 156 kg

Natriumkemikaaleja

275 kg

Täydennys-
kemikaaleja
41 kg

Keitto

69 kg
**hiilidioksidia/
tonnia puuta**

Valkoliipeä

Regenerointi

Mustaliipeä

**Natriumkemikaaleja
kiertää prosessissa
234 kg**

**41 kg (häviö)
poistuu hiilidioksidina**

Kuva 6. Natriumkemikaalien prosessikierto.

5.7 Keittokemikaalien kulutus vuorokaudessa

Modernin sellutehtaan vuosituotanto on noin 500 000 ADMT

ADMT = air dry metric tonn

$$\frac{500000 \text{ ADMT}}{365 \text{ vrk}} = 1370 \frac{\text{ADMT}}{\text{vrk}}$$

1370 ADMT on yhtäkuin 2740 tonnia kuivaa puuta.

Prosessissa kiertää vuorokaudessa kemikaaleja:

$$0,18 * 2740t = 493t$$

Valkolipeää tarvitaan:

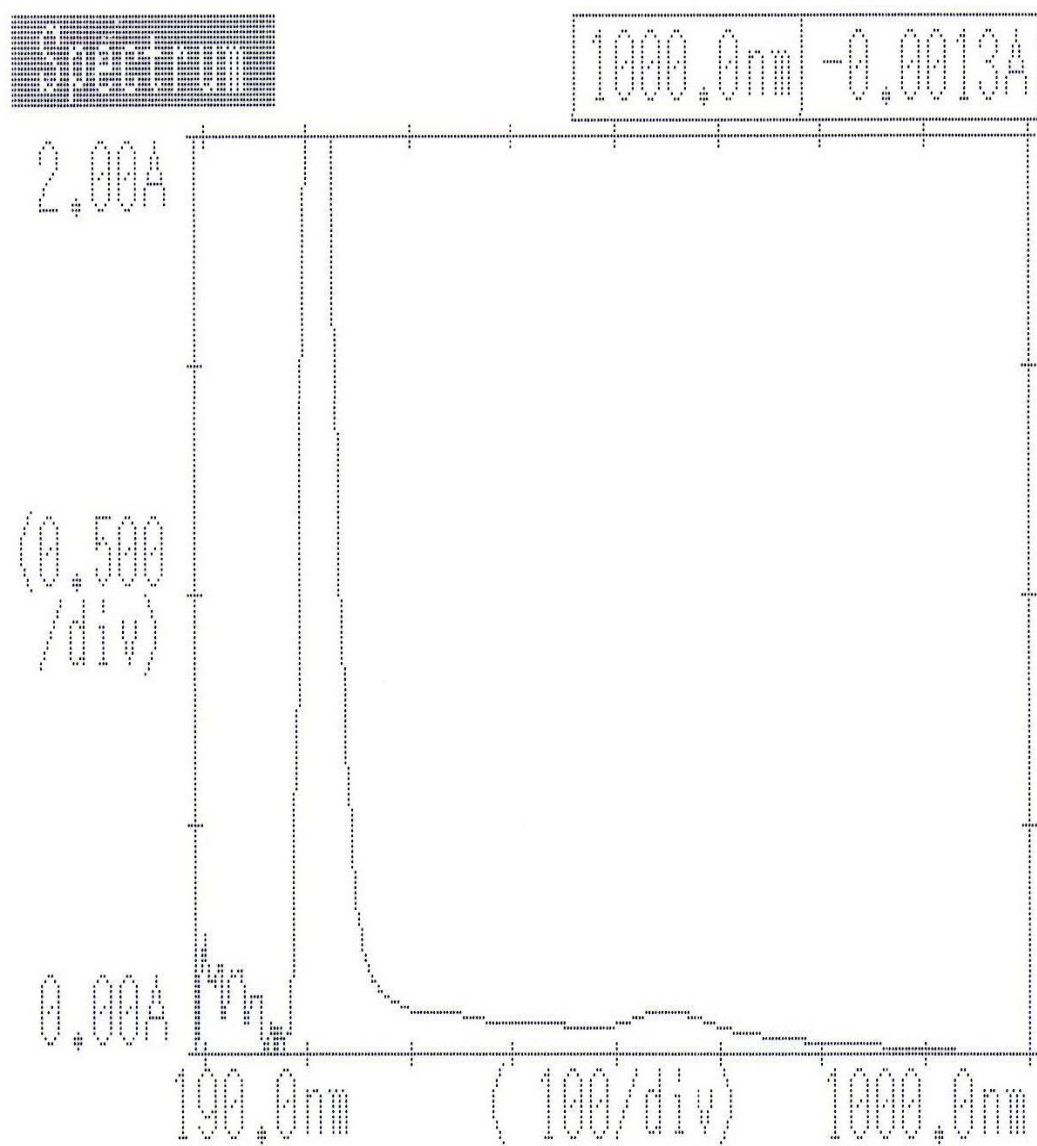
$$1,61m^3 * 2740 = 4411,4m^3$$

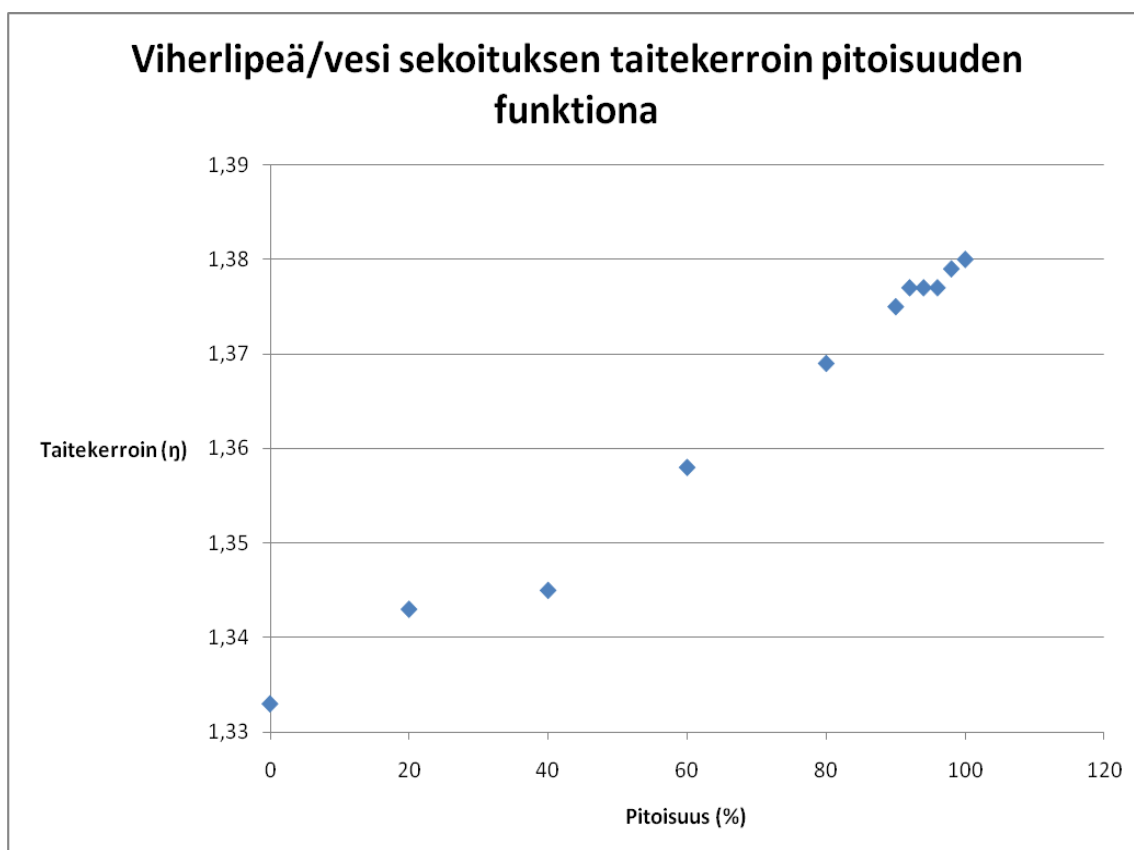
Mustalipeää tarvitaan:

$$0,89m^3 * 2740 = 2438,6m^3$$

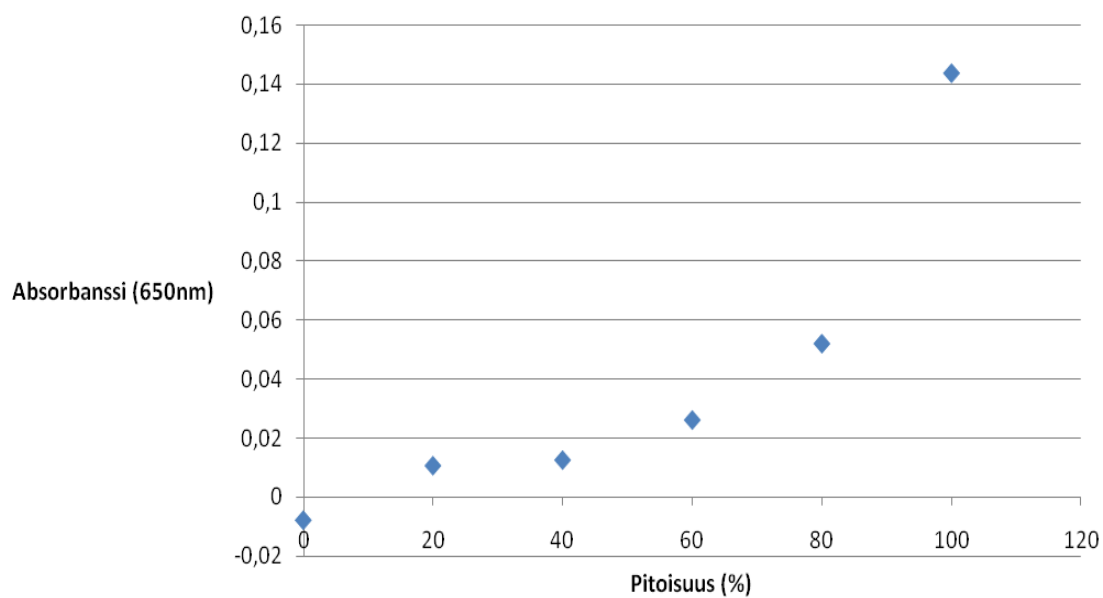
LÄHTEET

1. Erkki Aalto. Puumassan valmistus. Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja 2. Frenckellin Kirjapaino Osakeyhtiö. Helsinki. 1968.
2. [Viitattu 4.3.2011]. Saatavissa:
http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/biotekniikka/sellun_valkaisu.htm
3. [Viitattu 16.4.2011]. Saatavissa:
<http://www.casualcomfortinsulation.com/gogreentext.html>
4. [Viitattu 16.4.2011]. Saatavissa:
<http://www.forestencyclopedia.net/p/p1249>
5. Hannelius, T., Sellutekniikka. Luentomoniste 2007-2008. Satakunnan ammattikorkeakoulu.
6. Häggblom. Ranta. Sellun valmistus. Toinen, uusittu painos. WSOY. Porvoo. 1971.
7. Fabricius. Liukkonen. Sundholm. Fysikaalisen kemian taulukoita. Otatieto Oy. 1994. Helsinki. Hakapaino Oy. 2006.



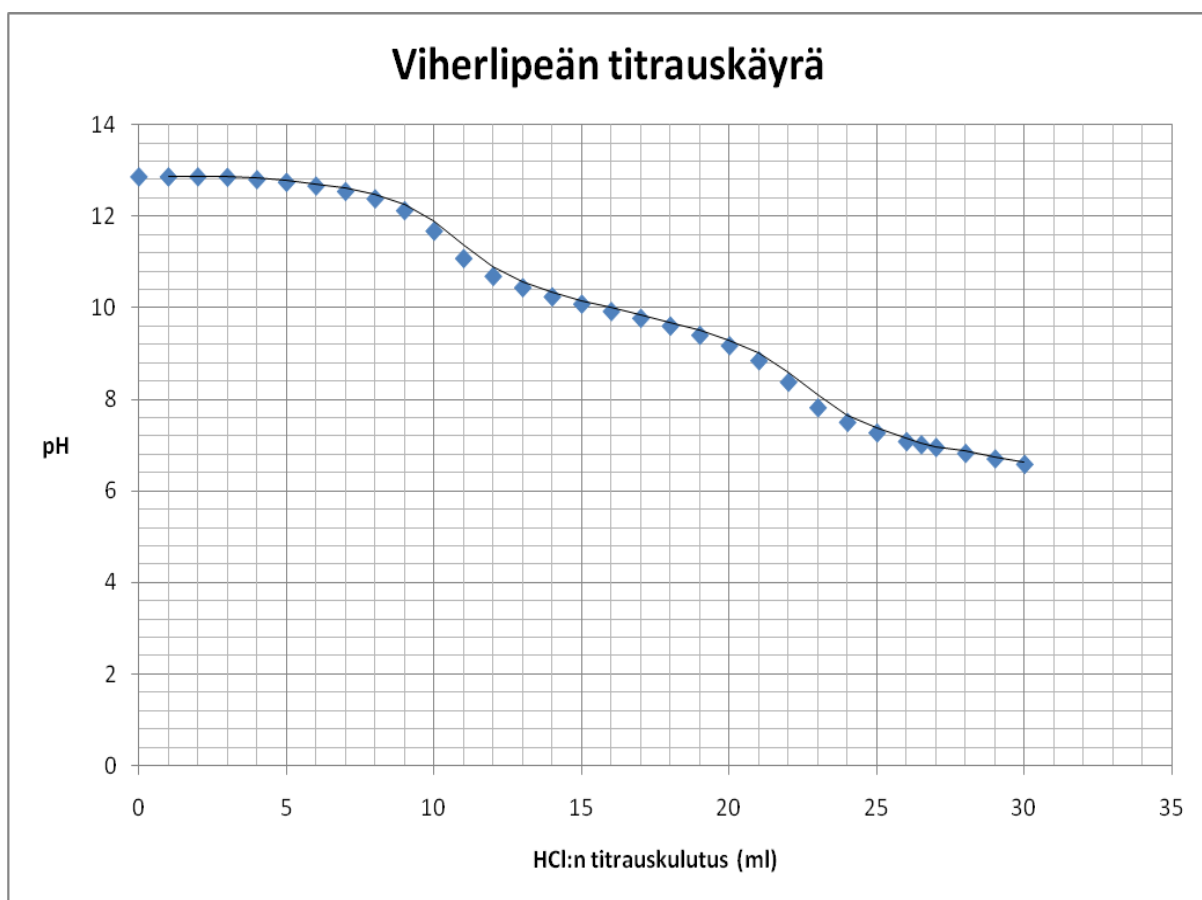


Viherlipeä/vesi sekoituksen absorbanssi pitoisuuden funktiona

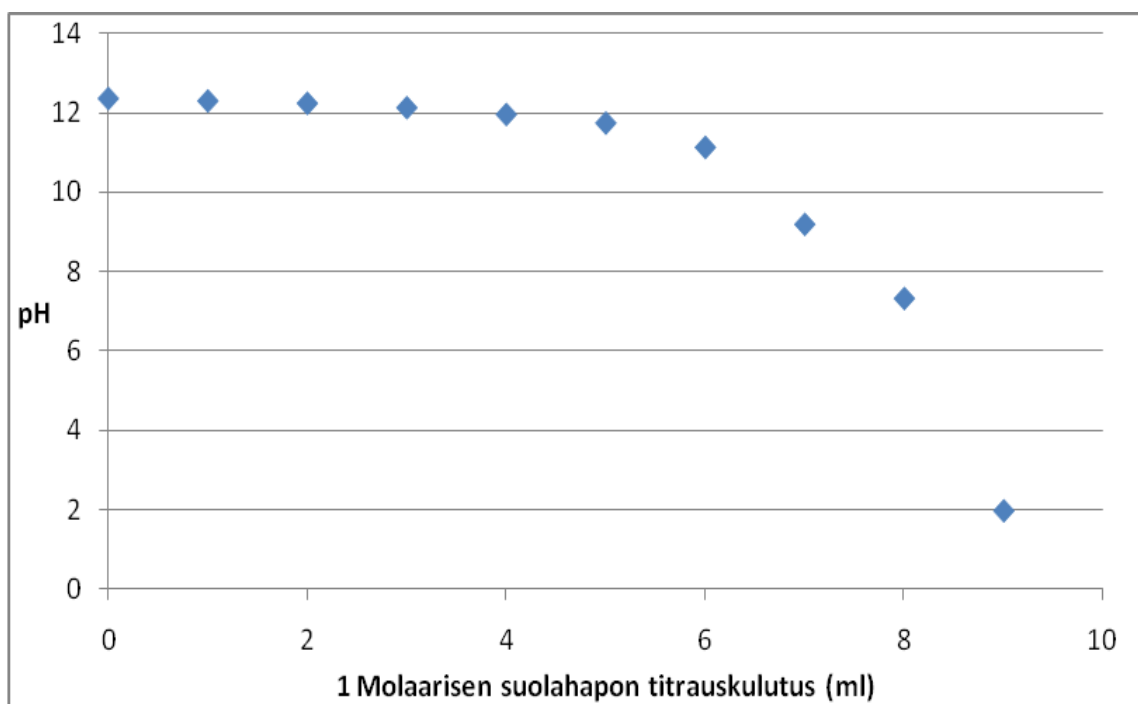


Viherlipen titraus 1 molaarisella suolahapolla.

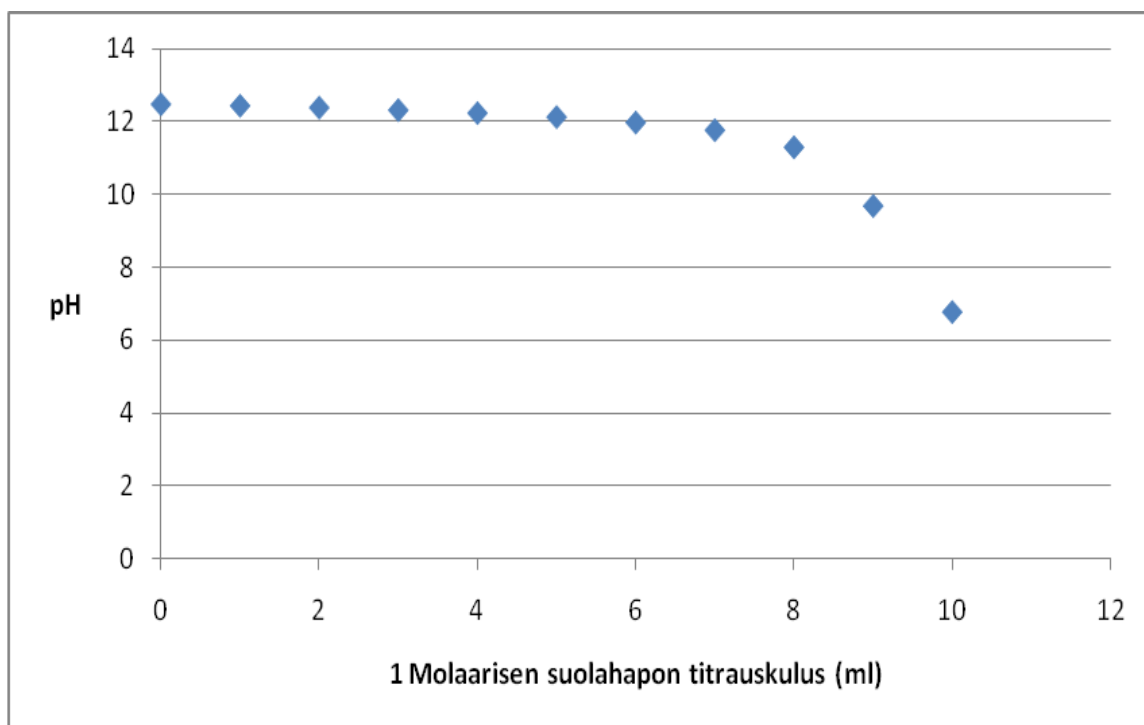
1M HCl/ml	pH
0	12,87
1	12,87
2	12,87
3	12,86
4	12,81
5	12,75
6	12,67
7	12,55
8	12,39
9	12,13
10	11,68
11	11,08
12	10,69
13	10,44
14	10,24
15	10,08
16	9,92
17	9,77
18	9,6
19	9,4
20	9,17
21	8,84
22	8,37
23	7,81
24	7,49
25	7,26
26	7,07
26,5	7
27	6,94
28	6,81
29	6,69
30	6,57



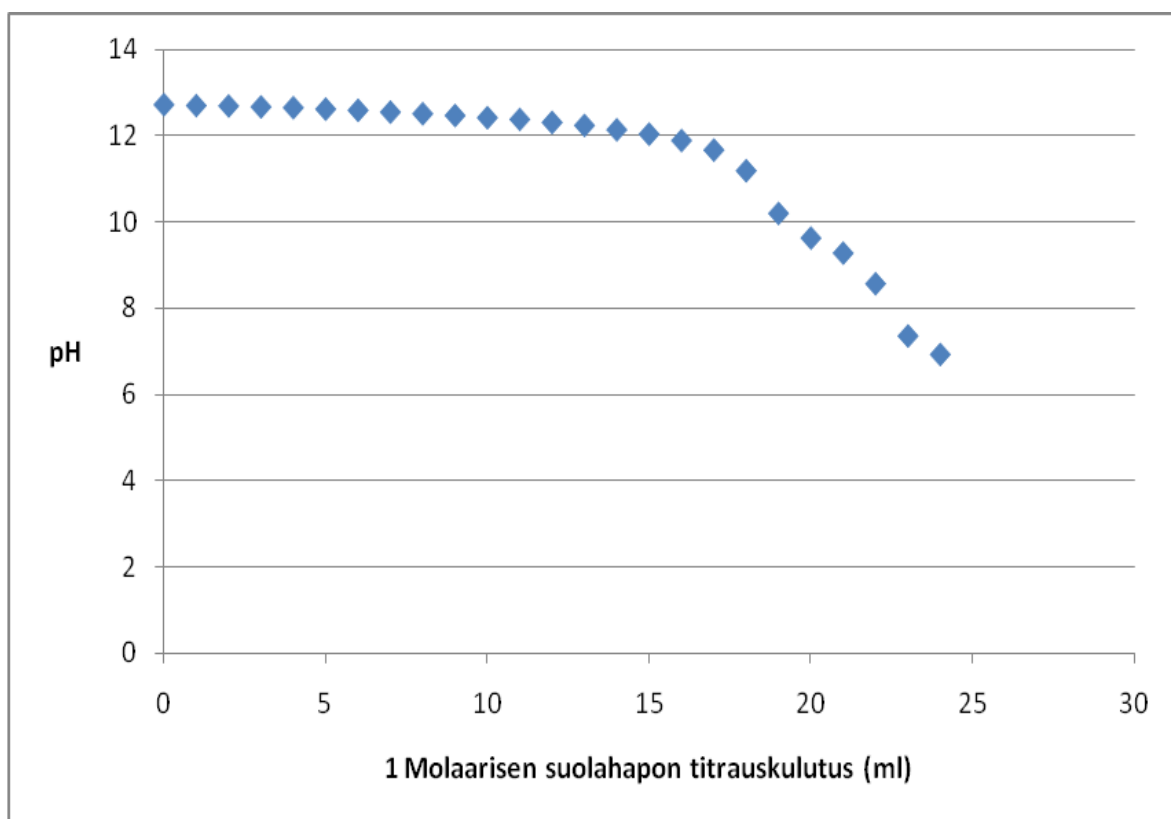
Kaustisointiekoe 1. Ensimmäisestä suodatuksesta saadun sakan titraus.



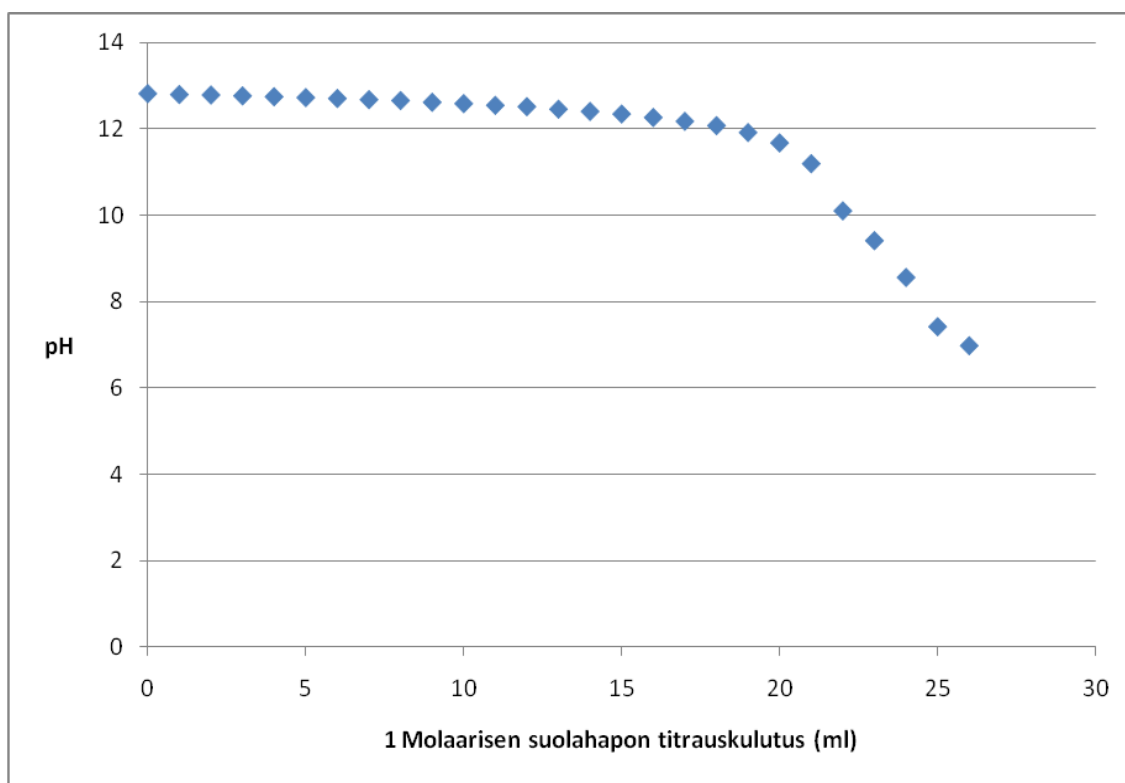
Kaustisointiekoe 1. Toisesta suodatuksesta saadun sakan titraus.



Kaustisointikoe 1. Ensimmäisestä suodatksesta saadun suodoksen titraus.



Kaustisointikoe 1. Toisesta suodatuksesta saadun suodoksen titraus.



Kaustisointikoe 2. Lämpötilan noususta voidaan päätellä reaktioajan pituudeksi noin 70 minuuttia.

